

This Page Is Inserted by IFW Operations
and is not a part of the Official Record

BEST AVAILABLE IMAGES

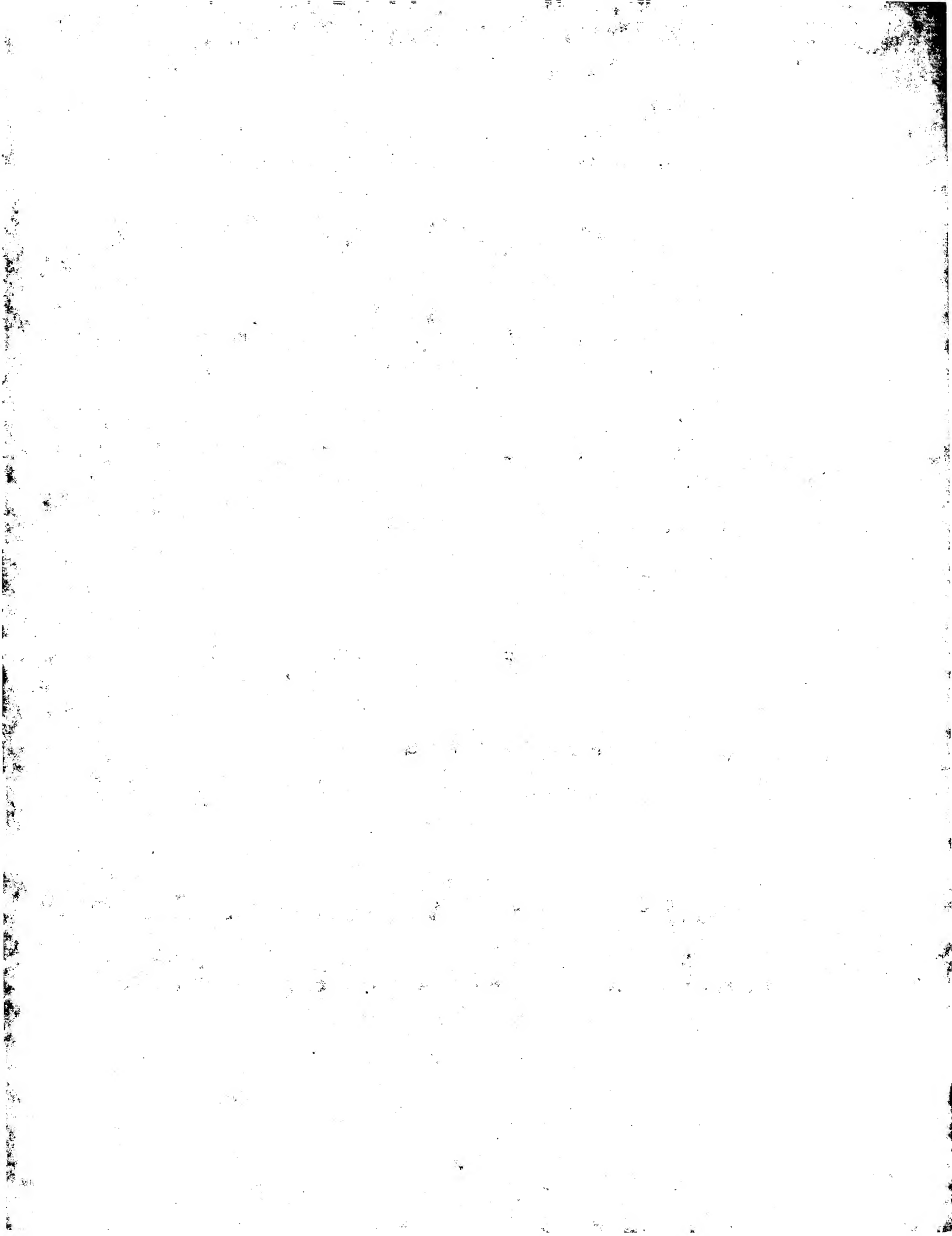
Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images may include (but are not limited to):

- BLACK BORDERS
- TEXT CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- FADED TEXT
- ILLEGIBLE TEXT
- SKEWED/SLANTED IMAGES
- COLORED PHOTOS
- BLACK OR VERY BLACK AND WHITE DARK PHOTOS
- GRAY SCALE DOCUMENTS

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

**As rescanning documents *will not* correct images,
please do not report the images to the
Image Problem Mailbox.**



DIALOG(R) File 351:Derwent WPI
(c) 2003 Thomson Derwent. All rts. reserv.

003505046

WPI Acc No: 1982-53021E/198226

Electrostatic image toners with improved durability - contg. a chromium,
cobalt or iron complex of orthohydroxy benzoic or naphthoic acids

Patent Assignee: ORIENT CHEM IND LTD (ORIE-N)

Inventor: ISHIDA Y; ISHIKAWA K; KAWAGISHI Y; OTSUKA M

Number of Countries: 004 Number of Patents: 007

Patent Family:

Patent No	Kind	Date	Applicat No	Kind	Date	Week
GB 2090008	A	19820630	GB 8132447	A	19811028	198226 B
DE 3144017	A	19820708	DE 3144017	A	19811105	198228
JP 57104940	A	19820630				198232
US 4404271	A	19830913				198339
JP 83041508	B	19830912				198340
GB 2090008	B	19840328				198413
DE 3144017	C	19840823				198435

Priority Applications (No Type Date): JP 80182388 A 19801222

Patent Details:

Patent No	Kind	Lan	Pg	Main IPC	Filing Notes
GB 2090008	A		8		

Abstract (Basic): GB 2090008 A

Toner for developing electrostatic images contains a metal complex of formula (I) in which a or b is a benzene ring or cyclohexene ring with or without 4-9C alkyl; R1 and R2 are each H, 4-9C alkyl or a substituent which may be in the form of a benzene ring or cyclohexene ring with or without 4-9C alkyl, provided that both R1 and R2 are not H at the same time; Me is Cr, Co or Fe; and X is a counter ion.

(I) are incorporated into toners for developing electrostatic images in electrophotography, electrostatic recording, electrostatic printing, etc. The (I) are colourless and have good compatibility with the resin component, and act as charge control agents giving toners with high durability and comprising particles of uniform quality.

Abstract (Equivalent): GB 2090008 B

Toner for developing electrostatic images contains a metal complex of formula (I) in which a or b is a benzene ring or cyclohexene ring with or without 4-9C alkyl; R1 and R2 are each H, 4-9C alkyl or a substituent which may be in the form of a benzene ring or cyclohexene ring with or without 4-9C alkyl, provided that both R1 and R2 are not H at the same time; Me is Cr, Co or Fe; and X is a counter ion.

(I) are incorporated into toners for developing electrostatic images in electrophotography, electrostatic recording, electrostatic printing, etc. The (I) are colourless and have good compatibility with the resin component, and act as charge control agents giving toners with high durability and comprising particles of uniform quality.

Title Terms: ELECTROSTATIC; IMAGE; TONER; IMPROVE; DURABLE; CONTAIN;
CHROMIUM; COBALT; IRON; COMPLEX; ORTHO; HYDROXY; BENZOIC; NAPHTHOIC; ACID

Derwent Class: E12; G08; P84; S06

International Patent Class (Additional): C07F-001/08; C07F-015/02;

G03G-009/08

File Segment: CPI; EPI; EngPI

Manual Codes (CPI/A-N): E05-L02; E05-L03A; G06-G05

Manual Codes (EPI/S-X): S06-A04C1

Chemical Fragment Codes (M3):

01 A424 A426 A427 A960 C710 G010 G014 G015 G017 G019 G020 G021 G022
G030 G031 G032 G039 G100 G111 G112 G221 G223 G562 G599 H4 H401 H441
H8 J0 J011 J1 J131 M111 M113 M210 M214 M215 M216 M220 M221 M222 M223

M231 M232 M233 M240 M280 M281 M282 M320 M411 M510 M520 M531 M532
M533 M540 M541 M542 M630 M710 M781 M903 Q348 R023

Derwent Registry Numbers: 1645-S; 1883-S; 1939-S

⑫ 特 許 公 報 (B 2) 昭58-41508

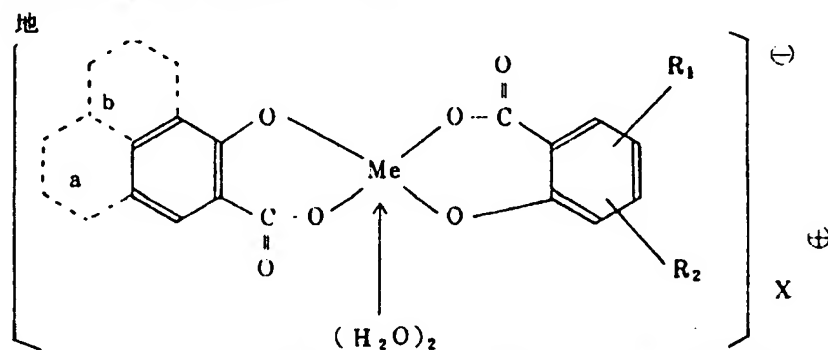
⑤ Int.Cl.³ 識別記号 庁内整理番号 ②④ 公告 昭和58年(1983) 9月12日
 G 03 G 9/08 7265-2H
 C 07 F 1/08 7329-4H
 15/02 7311-4H
 15/06 7311-4H
 発明の数 1
 (全 6 頁)

⑤ 静電荷像現像用トナー

① 特 願 昭55-182388
 ② 出 願 昭55(1980)12月22日
 ③ 公 開 昭57-104940
 ④ 昭57(1982) 6月30日
 ⑦ 発 明 者 川岸 洋司
 八幡市八幡三本橋18-160
 ⑧ 発 明 者 石田 幸彦
 寝屋川市点野3-31-18
 ⑨ 発 明 者 石川 和宥
 奈良県北葛城郡広陵町寺戸329番・
 地

• ⑦ 発 明 者 大塚 政洋
 大阪市東成区大今里南6-16-15
 ⑪ 出 願 人 オリエント化学工業株式会社
 大阪市旭区新森1丁目7番14号
 ⑫ 代 理 人 弁理士 伊藤 隆宜
 ⑬ 引用文献
 特 公 昭43-27596 (J P, B1)
 特 開 昭53-127726 (J P, A)

⑭ 特許請求の範囲
 1 一般式



(式中、a または b は、C₄~C₉ のアルキル基があつても良いベンゼン環またはシクロヘキセン環を示し、R₁ および R₂ は、H または C₄~C₉ のアルキル基 (但し、同時に H ではない) 或は C₄ 25 ~C₉ のアルキル基があつても良いベンゼン環またはシクロヘキセン環を形成していても良い置換基を示し、Me は、Cr, Co または Fe を示し、X は対イオンを示す。)

で表わされる金属錯体を含有することを特徴とする、静電荷像現像用トナー。

発明の詳細な説明

本発明は、電子写真、静電記録及び静電印刷等における静電荷像を現像するための新規なトナーに関する。

元来、静電潜像を可視化する方式には、大別して、微細トナーを電気絶縁性液体に分散させた現

像剤を用いる液体現像方式、及びカスケード法、毛ブラシ等、磁気ブラシ法、パウダークラウド法などの、天然または合成樹脂に着色剤を分散させた微細トナー単独または該微細トナーと固体キャリアーと混合したものをを用いる乾式現像方式がある。而して、これらの現像法に用いられるトナーは、現像される静電潜像の極性に応じて正または負の電荷が保有せしめられる。

トナーに電荷を保有せしめるためには、トナーの成分である樹脂の摩擦帯電性を利用することも出来るが、この方法ではトナーの帯電性が小さいので、現像によつて得られる画像はカブリ易く、不鮮明なものとなる。そこで、所望の摩擦帯電性をトナーに付与するために、帯電性を付与する染料、顔料、更には荷電制御剤 (トリボ制御剤) なるものを添加することが行われており、今は、当

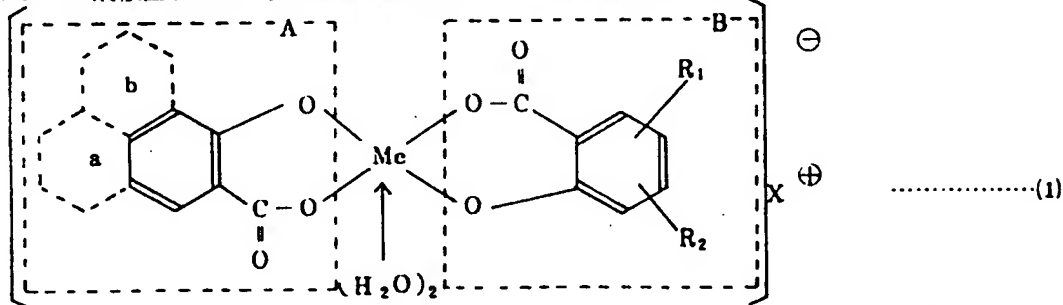
該技術分野で実用されているものとしては、トナーに正荷電を付与する場合には特公昭41-2427等
に示されているニグロシン系等の油溶性の染料があり、トナーに負荷電を付与する場合には特公昭45-26478号公報等
に示されている如き含金属錯塩染料がある。

しかしながら、これらの染料、顔料の多くはトナーの樹脂成分に対する相溶性が小さいため、トナー中に均一に分散せしめることが困難であり、付与される帯電電荷が不均一になり易く、その結果、現象によつて得られる画像にカブリを発生し不鮮明なものとなる。また使用初期には良好な現像特性を示しても、粒子が不均一なことや樹脂成分に対する相溶性が小さいことに起因する粒子の崩壊により、染料や顔料のみからなる微粒子が
15 出来て、トナーの飛散性が大きく、複写装置内部を

汚し、キャリアの汚染を生じ、現像剤の現像能力が低下し易い等の多くの欠点が存する。

また、従来の染料、顔料の帯電性付与剤の本質的欠陥の一つは、これらが有色物質であるために、特定の色相を有するトナー用には無色又は実質的に無色と見做し得る程度に淡色の帯電性付与剤が必要であるという条件に違背する点にある。最近に至つて、この条件を満たすものとして、特開昭53-127726号公報にサリチル酸またはアルキルサリチル酸の金属錯体が開示されているが、該物質はトナーの樹脂成分に対する相溶性が小さい。

本発明者は、樹脂成分の相溶性の良好な、而も実質的に無色と見做し得る物質で、トナーに負荷電を与えることが出来る化合物について鋭意研究した結果、次の一般式



(式中aまたはbは、 $C_4 \sim C_9$ のアルキル基があつても良いベンゼン環またはシクロヘキセン環を示し、 R_1 および R_2 は、Hまたは $C_4 \sim C_9$ のアルキル基(但し、同時にHではない)或は $C_4 \sim C_9$ のアルキル基があつても良いベンゼン環またはシクロヘキセン環を形成していても良い置換基を示し、Meは、Cr、Co、またはFeを示し、Xは、対イオンを示す。)

で表わされるところの、芳香族性の高い化合物およびアルキル基等の導入された親水性の強い化合物により形成された親規含金属錯化合物が、従来の含金属錯塩染料の帯電付与性能を損うことなくして、樹脂成分との相溶性または濡れが著しく改善され、荷電制御剤としてトナーに用いられたときは、均質な帯電性粒子が得られ、耐久性の秀れたトナーを作り得ることを見出し、以て本発明を完成したものである。

本発明に係る含金属錯化合物は、(1)式中における化合物Aおよび化合物Bの金属錯体であるが、化合物AおよびBが同一であれば対称金属錯体が、

化合物AとBが異なれば非対称錯体がそれぞれ形成される。

一般式(1)で表わされる金属錯体を形成するのに使用される化合物Aには、2-ヒドロキシ-3-ナフトエ酸、アルキル($C_4 \sim C_9$)-2-ヒドロキシ-3-ナフトエ酸、5, 6, 7, 8-テトラヒドロ-2-ヒドロキシ-3-ナフトエ酸、アルキル($C_4 \sim C_9$)-5, 6, 7, 8-テトラヒドロ-2-ヒドロキシ-3-ナフトエ酸、1-ヒドロキシ-2-ナフトエ酸、アルキル($C_4 \sim C_9$)-1-ヒドロキシ-2-ナフトエ酸、5, 6, 7, 8-テトラヒドロ-1-ヒドロキシ-2-ナフトエ酸等が、また化合物Bにはアルキル($C_4 \sim C_9$)-サリチル酸、3, 5-ジアルキル($C_4 \sim C_9$)-サリチル酸、2-ヒドロキシ-3-ナフトエ酸、アルキル($C_4 \sim C_9$)-2-ヒドロキシ-3-ナフトエ酸、5, 6, 7, 8-テトラヒドロ-2-ヒドロキシ-3-ナフトエ酸、アルキル($C_4 \sim C_9$)-5, 6, 7, 8-テトラヒドロ-2-ヒドロキシ-3-ナフトエ酸、1-ヒドロキシ-2-

5

6

ーナフトエ酸、アルキル ($C_4 \sim C_8$) -1-ヒドロキシ-2-ナフトエ酸、5, 6, 7, 8-テトラヒドロ-1-ヒドロキシ-2-ナフトエ酸等があげられる。

本発明金属錯体は、公知の方法によつて合成することが出来る。即ち、対称金属錯体の場合は、化合物Aを水に分散またはメタノール、エタノールあるいはエチルセロソルブ等に溶解し、金属付与剤をモル比で2:1になるように混合する。次いで加温し、pH調整剤を加え反応し、スラリーの場合はそのまま濾取し、反応混合物が溶液の場合は硫酸を含む水で稀釈して沈澱せしめ濾取する。非対称金属錯体の場合は、化合物Bを水に分散またはメタノール、エタノール等に溶解し、金属付与剤をモル比で1:1になるよう混合する。次いで加温し、pH調整剤を加え反応し、1:1型錯体を得る。次いで化合物Aを等モル加え、反応する。pHは約3である。生じた沈澱物を濾取する。このようにして得られたケーキはpH約3.5以下では対イオンは水素イオンであるが、目的に応じて後処理を行う。

対イオンは、この錯体の後処理の条件によつて変更することが出来る。例えば、沈澱物を稀硫酸で処理し、次いで液のpHが6~7位になるまで洗浄すれば、水素イオンであり、苛性ソーダ水溶液でpH10程度にすれば、ナトリウムイオンとなる。更に、特定の樹脂成分に対して相溶性を向上させるために、アルキルアミンの塩塩体になることも出来る。金属付与剤としては、Cr化合物、Co化合物、Fe化合物を用いることができ、これらの錯体は同様の荷電制御性能を持つが、Fe錯体は他に比してやや着色していた。

本発明トナーは、上記金属錯化合物の他に公知のトナー用樹脂および着色剤を添加して成るが、該添加樹脂を例示すれば、ポリスチレン、ポリブークロルスチレン、ポリビニルトルエンなどのスチレン及びその置換体の単重合体、スチレン-ブークロルスチレン共重合体、スチレン-プロピレン共重合体、スチレン-ビニルトルエン共重合体、スチレン-ビニルナフタリン共重合体、スチレン-アクリル酸メチル共重合体、スチレン-アクリル酸エチル共重合体、スチレン-アクリル酸ブチル共重合体、スチレン-アクリル酸オクチル共重合体、スチレン-メタアクリル酸メチル共重

合体、スチレン-メタアクリル酸エチル共重合体、スチレン-メタアクリル酸ブチル共重合体、スチレンのクロルメタアクリル酸メチル共重合体、スチレン-アクリロニトリル共重合体、スチレン-ビニルメチルエーテル共重合体、スチレン-ビニルエチルエーテル共重合体、スチレン-ビニルメチルケトン共重合体、スチレン-ブタジエン共重合体、スチレン-イソブレン共重合体、スチレン-アクリルニトリル-インデン共重合体などのスチレン系共重合体、ポリ塩化ビニル、ポリ酢酸ビニル、ポリエチレン、ポリプロピレン、シリコン樹脂、ポリエステル、ポリウレタン、ポリアミド、エポキシ樹脂、ポリビニルブチラール、ロジン、変性ロジン、テルペン樹脂、フェノール樹脂、キシレン樹脂、脂肪族又は脂環族炭化水素樹脂、芳香族系石油樹脂、塩素化パラフィン、パラフィンワックス等が挙げられ、これらの一種又は数種を混合して用いられる。また着色剤としては公知の多数の染料・顔料を用いることが出来るが、カラーコピー用トナーとして特に秀れているものとして、ベンジジンイエロー、キナクリドン、銅フタロシアニン等である。

本発明のトナーについて、市販のBONTRON E-81 (オリエント化学工業社製、3, 5-ジターシャリブチルサリチル酸のCr錯化合物) を含有したトナーと比較したところ、樹脂との相溶性が向上した結果、極めて卓越した耐久性を有することが実証された。

即ち、内容積2/程度ボールミルポットに前記従来品及び各種本発明品を各別に入れ、毎分50回転程度のスピードでポットを回転させ、時間を追つてトリボ電荷量、V-D特性を測定し、該現像剤の耐久性を試験したところ、従来品に比して、本発明品は、何れも、トリボ電荷量及びV-D特性が非常に安定して、機械的攪拌に対して強い抵抗性を示し、約言すれば、耐久性の非常に良好な長寿命の現像剤であることが実証され、本発明により、各種の樹脂を用いて耐久性の秀れたトナーを作り得ることが明かとなつた。加うるに、本発明トナーの主要構成成分たる金属錯体は、無色または実質的に無色と見做し得るものである点においても顕著な効果を有することは、云うまでもない。

ちなみに、トナー成分中に添加される上記の金

金属体の量は、樹脂100重量部に対し、一般には0.1~10重量部で用いるが、好ましくは、0.5~5重量部である。

本発明トナーが、前述の特開昭53-127726号公報に開示されたところの、サリチル酸またはアルキルサリチル酸の金属錯体を含有する従来トナーに比較して、無色又は実質的に無色と見做し得る程度に淡色の再電解剤たる金属錯体を含有するという長所を同じくすると共に、該従来トナー用金属錯体のトナー樹脂成分に対する相溶性を飛躍的に増大せしめているのは、前記一般式1)に示されるところの、芳香族性の高い化合物とアルキル基等の導入された親油性の強い化合物とにより形成された新規含金属錯体化合物の構成によるものである。

本発明のトナーは、キャリアーと混合されて現像剤を形成するが、キャリアーとしては、公知のものがすべて使用可能であり、例えば、鉄粉の如き磁性を有する粉体、ガラスビーズ及びこれらの表面を樹脂で処理したものなどがある。

以下実施例で、本発明の具体例を説明する。なお、実施例において、重量部を部と略して記載する。

実施例 1

(2-ヒドロキシ-3-ナフトエ酸のCr錯体の合成。)

2-ヒドロキシ-3-ナフトエ酸7.52gを水1500g中に分散し、これに $\text{Cr}_2(\text{SO}_4)_3$ の40%水溶液を9.8g加え、95~98℃に加温する。これに苛性ソーダ2.4gを水200gに溶かしした液を1時間で加える。更に95~98℃に保ち3時間攪拌する。反応物はごくすうい黄緑色のスラリーとなり、pH約3.2である。スラリーを濾過し、pHが6~7になるまで水洗し、乾燥して、2-ヒドロキシ-3-ナフトエ酸のクロム錯化合物9.0g得た(以下、該錯化合物を錯化合物-1と略称する。)

次に、該錯化合物-1を用いて、以下の如くトナーを調製した。

スチレン：ブチルメタクリレート共重合物(三洋化成社製ハイマーSBM73)	100部
カーボンブラック(キャボット社製、リーガル300R)	5部
錯化合物-1	1部

をボールミルで均一に予備混合し、次いで熱ロールで混練し、冷却後、連続振動ミルで粗粉碎し、ついでジェットミルを用いて微粉碎し、続いて分級し3~15ミクロンの平均粒度を有する粉末トナーを得た。このトナー5部と鉄粉キャリアー95部を混合して現像剤を作製した。トナーの初期トリボ電荷量は-1.13 $\mu\text{C/g}$ だった。本品は、連続複写5000枚後においても複写品質の低下はみられなかった。

実施例 2

(1-ヒドロキシ-2-ナフトエ酸のCr錯体の合成)

1-ヒドロキシ-2-ナフトエ酸7.52gをエチルセロソルブ300gに溶かし、これに酢酸クロム(Cr原子量として0.2当量)と尿素30gを加え、110~115℃で2時間攪拌する。反応混合物は暗緑色がかつた澄明液となる。これを30℃に冷却し、35%塩酸60gを含む1ℓの水の中にあけると淡黄緑色の沈澱が生成する。沈澱物を濾取し、pHが6~7になるまで水洗し、乾燥して、1-ヒドロキシ-2-ナフトエ酸のクロム錯化合物8.5g得た(以下、該錯化合物を錯化合物-2と略称する。)

実施例1に於ける錯化合物-1の代りに錯化合物-2を用いて同様にトナーを調製し、複写品質および初期トリボ電荷を測定し、その結果を後記表1に示す。

実施例 3

(2-ヒドロキシ-3-ナフトエ酸とターシャリブチルサリチル酸とのCr錯体の合成)

水600gに $\text{CrCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 5.32gを加え溶かし、次にターシャリブチルサリチル酸3.88gを加え95~98℃に加温攪拌する。次にジエタノールアミン6.3gを水200gで稀めて60分かけて滴下する。滴下後の反応液を濾紙へスポットすると沈澱ケーキの周りに滲み出た液は灰色である。15分後に2-ヒドロキシ-3-ナフトエ酸3.76gを加え、95~98℃で引続き反応す30分ほどすると灰色に滲み出た液は無色になる。2時間攪拌する。pHは約3であつた。うすい黄緑色のスラリーを濾過し、水洗、乾燥してクロム錯化合物を8.0g得た(以下、該錯化合物を錯化合物-3と略称す。)

実施例1に於ける錯化合物-1の代りに錯化合物

物-3を用いて同様にしてトナーを調製し、複写品質および初期トリボ電荷を測定し、その結果を後記表1に示す。

実施例 4

スチレン系樹脂(エツソ石油化学社製、
ピコラスチックD-125) 100部
カーボンブラック(キャボット社製、
リーガル300R) 5部
錯化合物-1 1部

より実施例1と同様に処理してトナーを調製した。トナーのトリボ電荷量は $-9.5 \mu\text{C}/g$ であつた。本品は、連続複写50000枚後においても複写品質の低下は認められなかつた。

実施例 5

エポキシ樹脂(シエル化学社製、
エボン1004) 100部
銅フタロシアニン 4部
錯化合物-2 2部

より実施例1と同様に処理して青色トナーを調製した。トナーのトリボ電荷量は $-10.6 \mu\text{C}/g$ であつた。本品は、連続複写50000枚後においても複写品質の低下は認められなかつた。

実施例 6

(2-ヒドロキシ-3-ナフトエ酸のCo錯体の合成。)

2-ヒドロキシ-3-ナフトエ酸75.2gを水1000g中に分散し、これに、酢酸コバルト(4水塩)を100g、酢酸ナトリウム(3水塩)を80g加え、95~98℃に加温する。更に95~98℃に保ち3時間攪拌する。その間pHは約8に保つと淡青色の沈澱が生ずる。60℃に冷却し稀硫酸でpHを4に調整するとごくうすいバラ色の沈澱となる。沈澱を過濾し、pHが6~7になるまで水洗し、乾燥して、2-ヒドロキシ-3-ナフトエ酸のコバルト錯化合物80gを得た(以下、該錯化合物を錯化合物-4と略称する。)

実施例1に於ける錯化合物-1の代りに錯化合物-4を用いて同様にしてトナーを調製し、複写品質及び初期トリボ電荷を測定して、その結果を後記表1に示す。

実施例 7

(2-ヒドロキシ-3-ナフトエ酸のFe錯体の合成)

実施例1の方法で、クロム化剤の代りに塩化第

2鉄(6水塩)54gを用いたほかは全く同様に合成して、褐色の錯化合物80g得た(以下、該錯化合物を錯化合物-5と略称する。)

実施例4に於ける錯化合物-1の代りに錯化合物-5を用いて同様にしてトナーを調製し、複写品質および初期トリボ電荷を測定して、その結果を後記表1に示す。

実施例 8

(ブチル-2-ヒドロキシ-3-ナフトエ酸のクロム錯体の合成)

実施例2の方法で、1-ヒドロキシ-2-ナフトエ酸の代りにブチル-2-ヒドロキシ-3-ナフトエ酸97.6gを用いたほかは全く同様に合成して、目的の錯化合物105g得た(以下、該錯化合物を錯化合物-6と略称する。)

実施例5における錯化合物-2の代りに錯化合物-6を用いて同様にしてトナーを調製し、複写品質および初期トリボ電荷を測定して、その結果を後記表1に示す。

実施例 9

(5, 6, 7, 8-テトラヒドロ-2-ヒドロキシ-3-ナフトエ酸のCr錯体の合成)

実施例2の方法で、1-ヒドロキシ-2-ナフトエ酸の代りに5, 6, 7, 8-テトラヒドロ-2-ヒドロキシ-3-ナフトエ酸76.8gを用いたほかは全く同様に合成して、淡緑色の錯化合物85g得た(以下、該錯化合物を錯化合物-7と略称する。)

実施例5に於ける錯化合物-2の代りに錯化合物-7を用いて同様にしてトナーを調製し、複写品質および初期トリボ電荷を測定して、その結果を後記表1に示す。

参考例 1

本実施例の錯化合物-1の代わりに含金属錯塩染料VALIFAST Black[®] 3804(オリエント化学工業社製、C.I.アシッド ブラック63)を用いたトナーで、現像剤を調製し同様なテストをしたところ、初期複写は実施例と同じ品質が得られたが、連続複写50000枚からその品質に差異が認められ、実施例のものが優れていた。

参考例 2

実施例1に於ける錯化合物-1を含まないトナーを用いて現像剤を調製し同様のテストを行なつ

た。その結果、初期複写ですら、かぶりの多い細線、実施例および参考例の初期トリボ電荷量と複写線再現性の全くない画像を与えるに過ぎなかつた。品質を表1に示す。

表 1

	初期トリボ 電荷量 ($\mu\text{c/g}$)	トナーの フイルミ ング	かぶり	画像濃度	定着性	細線 再現性	連続複写 50000 枚での総 合品質
実施例1	-11.3	○	○	○	○	○	○
実施例2	-9.2	○	○	○	○	○	○
実施例3	-10.7	○	○	○	○	○	○
実施例4	-9.5	○	○	○	○	○	○
実施例5	-10.6	○	○	○	○	○	○
実施例6	-9.4	○	○	○	○	○	○
実施例7	-11.2	○	○	○	○	○	○
実施例8	-9.8	○	○	○	○	○	○
実施例9	-10.4	○	○	○	○	○	○
参考例1	-11.0	○	○	○	○	△	△
参考例2	0.50	×	×	×	×	×	×

(註) ○……………良 △……………やや良 ×……………不可